


esp@cenet document view

Page 1 of 1


BEST AVAILABLE COPY
Colouration of inorganic fertilisers**RECEIVED**
CENTRAL FAX CENTER
JUN 10 2005

Patent number: EP1160292
Publication date: 2001-12-05
Inventor: KAACK HERMANN DR (DE); HASENBURG ULRICH (DE); STAAT VOLKER (DE)
Applicant: K & S AG (DE)
Classification:
- international: C09B63/00; C05G3/00; C09B67/22
- european: C05G3/00; C09B63/00M; C09B67/00M
Application number: EP20010113047 20010529
Priority number(s): DE20001027671 20000603

Also published as:

 EP1160292 (A3)
DE10027671 (A1)

Cited documents:

 EP0813117
DD273941
EP0751190
EP0049777
WO9719030
more >>

Report a data error here

Abstract of EP1160292

Lakes (I) of the pigment red 48, 52, 57, 58, 63 and 200 type, optionally in admixture with pigment blue 15 or 16, are used to color inorganic fertilizers. Lakes (I) of the pigment red 48, 52, 57, 58, 63 and 200 type, comprising Group IIA, IIB, IIIB or VIIA metal lakes of azo dyes based on aniline- and/or naphthylamine-sulfonic acids and 2-hydroxy-3-naphthol acid, optionally in admixture with pigment blue 15 or 16, are used to color inorganic fertilizers. An Independent claim is also included for a process for coloring inorganic fertilizers, comprising adding (I) in the wet phase of fertilizer manufacture or applying (I) to the dried fertilizer granules.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 160 292 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.12.2001 Patentblatt 2001/49

(51) Int. CL⁷: C09B 63/00, C05G 3/00,
C09B 67/22

(21) Anmeldenummer: 01113047.3

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER

(22) Anmeldetag: 29.05.2001

JUN 10 2005

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Benannte Erfindungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 03.08.2000 DE 10027671

(71) Anmelder: K+S Aktiengesellschaft
34111 Kassel (DE)

(72) Erfinder:

- Keack, Hermann, Dr.
47800 Krefeld (DE)
- Hasenburger, Ulrich
47829 Krefeld (DE)
- Staat, Volker
47789 Krefeld (DE)

(54) **Einfärbung von mineralischen Düngemitteln**

(57) Verwendung von verlackten Azopigmenten auf
Basis von Anilin- und/oder Naphthylamin-Sulfonsäuren
und BON-Säure und einem Verlackungsmittel, ausge-

wählt aus der Gruppe IIA, IIB, IIIB, VIIA des Perioden-
systems der Elemente, vom Typ Pigment Red 48 und
57, oder in Mischung mit Pigment Blue 15 oder 16 zur
Einfärbung von mineralischen Düngemitteln.

EP 1 160 292 A2

EP 1 160 292 A2

dere bevorzugt Dipropylenglykol, Butyldiglykol und Methoxypropanol-2. Die Pigmentdispersion kann weiterhin durch Zusätze, wie z.B. dispergiertem Acrylatharz oder Carboxymethylcellulose stabilisiert werden.

[0016] Die Pigmente setzen sich aus Azokomponente, Kuppler und Verlackungsmetall zusammen. Als Azokomponente eignen sich Anilin-2-sulfonsäure, 4-Toluidin-3-sulfonsäure (4B-Säure), 4-Chloranilin-2-sulfonsäure, 4-Chloranilin-3-sulfonsäure, 4-Nitranilin-2-sulfonsäure, 4-Anisidin-3-sulfonsäure, 4-Phenetidin-3-sulfonsäure, 3-Ethyl-4-chloranilin-6-sulfonsäure, 2-Chlor-4-toluidin-5-sulfonsäure (2B-Säure), 6-Chlor-3-toluidin-4-sulfonsäure (C-Amin) und 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure (Tobias-Säure), bevorzugt 4B-Säure, 2B-Säure und C-Amin, besonders bevorzugt 2B-Säure und 4B-Säure. Als Kuppler dient ausschließlich die BON-Säure (Beta-Oxinaphthoesäure, 2-Hydroxy-3-naphthoesäure). Als Verlackungsmetalle eignen sich Metalle der Gruppe IIA, IIB, IIIB, VIIA des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Metalle der Gruppe IIA, IIIB und VIIA des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Calcium, Strontium, Barium, Aluminium und Mangan, insbesondere Calcium.

[0017] Nach erfolgter Dispergierung liegen die Pigmentdispersionen in flüssiger Form vor und können ggf. durch Trocknung, wie z.B. durch Sprühtrocknung, in feste, pulverige Pigmentdispersionen übergeführt werden.

[0018] Die gemäß dieser Erfindung zur Einfärbung von nitrathaltigen Mehrnährstoffdüngern geeigneten Pigmentdispersionen betreffen mit Pigment Red 57 ein Pigment, welches gemäß EG-Richtlinie 94/45/EG zur Einfärbung von Lebensmitteln zugelassen ist und mit Pigment Red 48 ein Farbmittel, welches ebenso wie Pigment Red 57 zur Färbung von kosmetischen Produkten in Österreich gemäß Kosmetik-Farbstoffverordnung (Nr. 416, BGBl für die Republik Österreich vom 30.06.1995) zugelassen sind.

[0019] Die Pigmente können als feste oder flüssige Dispersion direkt zur Masseinfärbung der Düngermasse vor der Granulation zugegeben oder in wässriger Lösung auf das Düngemittelkom aufgebracht und durch Verdampfen des Wassers auf dem Granulat fixiert werden. Es resultiert ein durchgefärbter oder oberflächengefärbter Dünger.

[0020] Mit den Calcium-Verlackungsprodukten des Azofarbstoffs aus 4B-Säure und BON-Säure (Pigment Red 57: 1) werden in Mischung mit Pigment Blue 15 und 16 besonders stabile und brillante violette Färbungen auf Düngemitteln erzielt. Solche Pigmentmischungen können auch mit geeigneten Dispersions- und Stabilisierungsmitteln in stabilisierbare oder feste Pigmentpräparationen gebracht werden und ergeben brillante violette Farbtöne auf Düngemitteln.

[0021] Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

[0022] In einem Reaktionskolben werden 15,8 g Rohphosphat (P_2O_5 -Gehalt: 33 %) mit 50,9 g 85 %-iger Salpetersäure 1,5 h lang bei 55°C gerührt und dann mit 5,9 g 85 %-iger Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung wird mit insgesamt 10,2 g Ammoniakgas auf einen pH-Wert von 5 - 5,5 gebracht; danach werden der Suspension 25,5 g Ammonsulfat, 16,7 g Kaliumchlorid sowie 7,2 g Kieserit zugegeben.

[0023] Diese Masse wird bei 100°C eine Mischung aus 0,03 g Pigment Red 48:1 in 30 %-iger anionischer Pulverdispersion und 0,02 g Pigment Blue 15:1 in 40 %-iger anionischer Pulverdispersion zugesetzt und diese Mischung nach Homogenisieren und Entwicklung der vollen Farbstärke zu einem Düngemittelgranulat getrocknet. Man erhält 98 g eines Mehrnährstoffdüngers der Zusammensetzung: 20 % N, 5 % P_2O_5 , 10 % K_2O und 2 % MgO , welcher brillantviolett durchgefärbt ist.

Beispiel 2:

[0024] In einer Laborapparatur wird ein Gemisch aus 6,5 g Rohphosphat (33 % P_2O_5), 39,5 g 60 %-iger Salpetersäure und 5,9 g 75 %-iger Phosphorsäure 1,5 h lang bei 50°C gerührt. Der saure Aufschluss wird stufenweise mit insgesamt 8,2 g gasförmigem Ammoniak auf einen pH-Wert von 5,2 gebracht. Der Mischung werden bei 95°C 38,5 g Kaliumsulfat, feinkristallin, sowie 0,04 g einer 30 %-iger nichtionischen wässrigen Flüssigdispersion von Pigment Red 57:1 zugesetzt und durch Zusatz von 5 ml Wasser eine gleibfähige, homogene Suspension erzeugt. Nach Granulieren der Mischung erhält man 101 g brillantrot durchgefärbtes Düngergranulat der Zusammensetzung: 12 % N, 10 % P_2O_5 , 20 % K_2O .

Beispiel 3:

[0025] In einer Labor-Glasapparatur werden 6,5 g Rohphosphat (33 % P_2O_5) mit einer Mischung aus 5,9 g 75 %-iger Phosphorsäure und 38,1 g 85 %-iger Salpetersäure 1,5 h bei 60°C gerührt. Das Gemisch wird danach langsam mit insgesamt 9,6 g Ammoniakgas auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt; die Temperatur steigt zwischenzeitlich auf 120°C und sinkt nach der Zugabe von 38,8 g gemahlenem Kaliumsulfat auf 95°C ab. Die Masse wird mit Direktampf auf 110°C erhitzt und durch Granulation getrocknet. Auf das ca. 100°C heiße Granulat wird nun eine Mischung nichtionogener wässriger Dispersionen von 0,01 g Pigment Red 57:1 (30 %-ig) und 0,01 g Pigment Blue 15:3 (40 %-ig) aufgesprüht und mit Heißluft getrocknet. Man erhält 100 g eines violett gefärbten granulierten Mehrnährstoffdüngers der Formel: 15 % N, 5 % P_2O_5 und 20 % K_2O .

EP 1 160 292 A2

Beispiel 4:

[0026] Zu 9,5 g Rohphosphat mit einem P_2O_5 -Gehalt von 33 % gibt man unter Rühren eine Mischung aus 38,0 g Salpetersäure (60 %) und 3,8 g Phosphorsäure (75 %), hält die Suspension 1 h bei 65°C und fügt dann noch 0,8 g Schwefelsäure (75 %) hinzu. Nach weiteren 15 Min. bei 60°C bringt man das Gemisch mit insgesamt 7,8 g gasförmigem Ammoniak langsam auf einen pH-Wert von 5,6. Dabei erwärmt sich die Mischung auf 110°C. Man fügt bei dieser Temperatur feinvemahlendes Ammoniumsulfat (6,5 g), Kieserit (7,2 g) sowie Kaliumsulfat (32,7 g) und danach ca. 5 ml Wasser hinzu, bis eine homogene, leicht fließfähige Suspension entstanden ist. Die Temperatur wird mit Direktampf auf ca. 100 °C eingestellt und die Malsche getrocknet. Das noch heiße Düngergranulat wird mit einer Mischung nichtionogener wässriger Dispersionen aus 0,005 g Pigment Red 57:1 (35 %-ig) und 0,02 g Pigment Blue 15:1 (45 %-ig) besprüht und mit Heißluft getrocknet. Es resultieren 98 g eines rotstichig blau gefärbten Mehlmährstoffdünger-Granulats der Formel: 12 % N, 12 % P_2O_5 , 17 % K_2O und 2 % MgO.

[0027] Weitere Beispiele für die Düngereinfärbung sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben. Darin sind die Düngemittel mit ihrer Kurzformel (% N, % P_2O_5 , % K_2O , % MgO) charakterisiert.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 1 160 292 A2

Tabelle 1

Beisp. Amln Nr.	Vorteilungs- metall	Dispersion	kg/t Dünger	Pignt. Blue	Dispersion	kg/t Dünger	ANWENDUNG/ERGEBNIS	
							Dünger	Farbton
5	C-Amin	anion., Piv., 35%-lg	0,25	15:2	anion., Piv., 40%-lg	0,20	20+5+10+4	Durchfärbung Violett
6	Tobias Säure	nichtlon., flüss., 30%-lg	0,14	15:1	nichtlon., flüss., 45%-lg	0,10	10+48+0+0	Oberflächenfärbung Violett
7	2B-Säure	nichtlon., flüss., 30%-lg	0,10	16:4	nichtlon., flüss., 35%-lg	0,15	15+5+20+2	Oberflächenfärbung Violett
8	4B-Säure	kation., Piv., 30%-lg	0,35	-	-	-	11+52+0+0	Durchfärbung Rot
9	Anilin- 2-sulfonsäure	nichtlon., Piv., 35%-lg	0,45	-	-	-	12+10+20+3	Durchfärbung Gelblichiges Rot
10	2B-Säure	nichtlon., flüss., 35%-lg	0,15	15:6	nichtlon., flüss., 25%-lg	0,12	15+5+20+5	Oberflächenfärbung Violett
11	4B-Säure	nichtlon., flüss., 30%-lg	0,10	15:1	nichtlon., flüss., 45%-lg	0,10	12+10+18+3	Oberflächenfärbung Violett
12	4B-Säure	anion., Piv., 30%-lg	0,05	15:3	anion., Piv., 35%-lg	0,45	15+5+15+8	Durchfärbung Rotlichiges Blau
13	4B-Säure	nichtlon., flüss., 35%-lg	0,20	16	nichtlon., flüss., 40%-lg	0,05	0+0+0+28	Oberflächenfärbung Blaulichiges Rot
14	4-Chloranilin-3- sulfonsäure	nichtlon., flüss., 30 %-lg	0,22	-	-	-	18+8+12+2	Oberflächenfärbung Blaulichiges Rot

EP 1 160 292 A2

Patentansprüche

1. Verlackte Azopigmente auf Basis von Anilin- und/oder Naphthylamin-Sulfonsäuren und BON-Säure und einem Verlackungsmetall, ausgewählt aus der Gruppe IIA, IIB, IIIB, VIIA des Periodensystems der Elemente, vom Typ Pigment Red 48, 52, 57, 58, 63 und 200, oder in Mischung mit Pigment Blue 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass man sie zur Einfärbung von mineralischen Düngemitteln einsetzt.
2. Verlackte Azopigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verlackungsmetall insbesondere Metalle der Gruppe IIA, IIIB VIIA des Periodensystems der Elemente einsetzt.
3. Verlackte Azopigmente nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verlackungsmetall vorzugsweise Metalle aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Aluminium und Mangan einsetzt.
4. Verlackte Azopigmente nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verlackungsmetall insbesondere Calcium, Strontium oder Aluminium oder Mischungen daraus einsetzt.
5. Verlackte Azopigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Azokomponente insbesondere 2B- oder 4B-Säure einsetzt.
6. Verwendung von verlackten Azopigmenten auf Basis von Anilin- und/oder Naphthylamin-Sulfonsäuren und BON-Säure und einem Verlackungsmetall, ausgewählt aus der Gruppe IIA, IIB, IIIB, VIIA des Periodensystems der Elemente, vom Typ Pigment Red 48, 52, 57, 58, 63 und 200, oder in Mischung mit Pigment Blue 15 oder 16 zur Einfärbung von mineralischen Düngemitteln.
7. Verwendung von verlackten Azopigmenten nach Anspruch 6, insbesondere zur Einfärbung von nitrathaltigen Mehrnährstoffdüngemitteln.
8. Verfahren zur Einfärbung von mineralischen Düngemitteln, dadurch gekennzeichnet, dass verlackte Azopigmente auf Basis von Anilin- und/oder Naphthylamin-Sulfonsäuren und BON-Säure und einem Verlackungsmetall, ausgewählt aus der Gruppe IIA, IIB, IIIB, VIIA des Periodensystems der Elemente, vom Typ Pigment Red 48, 52, 57, 58, 63 und 200, oder in Mischung mit Pigment Blue 15 oder 16 entweder durch Zugabe in der Düngemittel-Naßphase oder auf die getrockneten Düngemittelkörner appliziert werden.
9. Verfahren zur Einfärbung von mineralischen Düngemitteln nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass insbesondere mineralische nitrathaltige Mehrenährstoff-Düngemittel eingesetzt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.